



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

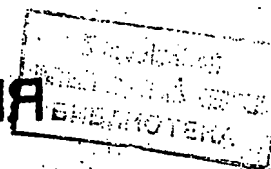
(19) **SU** (11) **1690365**

A1

(51)5 **C 08 F 138/00**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(46) 07.11.92. Бюл. № 41

(21) 4740830/05

(22) 26.09.89

(71) Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

(72) Н.А. Платэ, В.С. Хотимский
и Е.Г. Литвинова

(56) Пат. Великобритании № 2315319,
кл. C 08 F 138/00, 1984.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИ-1(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)ПРОПИНА-1

(57) Изобретение относится к спосо-

2

бам получения поликремнийуглеводородов, используемых для полимерных газоразделительных мембран и позволяет повысить газопроницаемость мембран из поли-1(триметилсиллил)пропина-1 и улучшить стабильность параметров газопереноса в процессе эксплуатации за счет проведения синтеза полимера с использованием в качестве катализатора комплекса $TaCl_5 \cdot RLi$, где R - алкил нормального или изостроения и проведением процесса при температуре 0-100°C. 3 табл.

Изобретение относится к области химии высокомолекулярных соединений, в частности к способам получения поликремнийуглеводородов, используемых для целей газоразделения, а именно к способам получения поли-1(триметилсиллил)пропина-1 (ПТМСП).

Указанный полимер обладает наиболее высокой селективной газопроницаемостью среди известных полимерных материалов и может быть использован в процессах разделения и концентрирования разнообразных газовых смесей в различных областях техники.

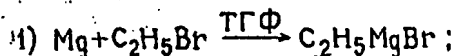
Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения поли-1(триметилсиллил)пропина-1 в углеводородном растворителе под действием $TaCl_5$ или $TaCl_5$ в сочетании с алюминийорганическим соединением. Однако газопроницаемость мембран полимера, полученного по этому спо-

сому, падает как во времени, так и под действием температуры.

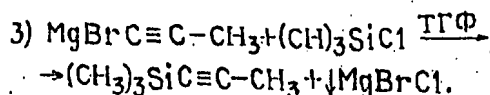
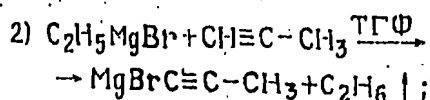
Цель изобретения состоит в повышении газопроницаемости полимера и улучшения стабильности параметров газопереноса процесса эксплуатации.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения ПТМСП полимеризацией 1-триметилсиллилпропина-1 в присутствии катализатора на основе $TaCl_5$ в углеводородном растворителе, в качестве катализатора используют комплекс $TaCl_5 \cdot RLi$, где R - алкил нормального или изостроения, и процесс проводят при температуре 0-100°C.

Используемый для получения ПТМСП мономер синтезируют по методу Гриньяра:



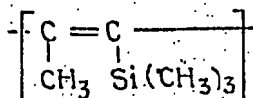
(19) **SU** (11) **1690365** **A1**



Раствор сливают с осадка, перегоняют на ректификационной колонке и отбирают фракцию с т.кип. 95-96°. Выход мономера составляет 60%. Анализ чистоты целевого продукта проводят методом хроматомасс-спектрометрии на приборе фирмы "Кратос" (капиллярная колонка SE-30 - 25 м на карбоваксе - 20 м; $t_{\text{кол}} = 28^\circ$; $t_{\text{исп}} = 250^\circ$). Содержание триметилсилилпропина в основной фракции 98%.

Полимеризацию триметилсилилпропина проводят в среде углеводородного растворителя (например, толуол, циклогексан, бензол, гептан) в вакууме при температуре $> 100^\circ$. Выбор этого интервала температур обусловлен тем, что при температуре ниже 0° процесс полимеризации протекает с такой низкой скоростью, что становится непригодным для осуществления в промышленности, а проведение полимеризации при температуре 100° приводит к образованию полимеров, имеющих более низкие эксплуатационные характеристики. Соотношение мономер: катализатор составляет 50-100.

Полученные полимеры имеют $[\eta]_{30^\circ}$ толуол = 5,1 - 28 дл/г и $M_w = 78 \cdot 10^4$ - $1075 \cdot 10^4$. Структура элементарного звена



синтезированных полимеров подтверждена методами ИК-, ЯМР¹Н и ЯМР¹³С спектроскопии. В ИК-спектре полимеров содержатся следующие характеристические полосы: 1240 см⁻¹ (связь Si - CH); 1540 см⁻¹ (связь - C=C-), 820 и 740 см⁻¹ (Si - C). В ЯМР¹Н-спектре присутствуют два пика с $\delta = 0$ и 1,6 м.д. с интенсивностью 3:1, которые могут быть отнесены к протонам в Si(CH₃)₃- и CH₃-группах. В спектрах ЯМР¹³С найдены 4 пика с хим. сдвигами, соответственно м.д.: 0 - [Si(CH₃)₃], 25 - (CH₃)₃, 140, 150 - (-C=C-).

Молекулярные массы полимеров определяют методом гель-проникающей хроматографии.

Для изучения способности синтезированного полимера к селективному газопереносу готовят тонкие сплошные пленки толщиной 25-100 мкм. Используют метод полива раствора полимера в углеводородном растворителе на целлофан с последующим медленным испарением и сушкой до постоянной массы.

Измерение параметров газопереноса ПТМСП осуществляют на газохроматографической установке с помощью ячейки дифференциального типа при 25°C при перепаде давления исследуемых газов (O₂, N₂, CH₄, He) 1 атм и скорости газа носителя (He) в ячейке 120-140 мл/мин. Влияние термообработки пленок на газопроницаемость исследовали при температуре 100°, так как при этой температуре не наблюдается изменения структурных параметров материала. Кроме того, было изучено влияние длительного циклического воздействия повышенной температуры на свойства пленок из ПТМСП (4000 ч цикл 25-100°).

Пример 1. В стеклянный реактор в токе аргона загружают 0,2 г (0,54 ммоль) TaCl₅, переcondенсацией в вакууме добавляют 20 мл толуола. Затем реактор откачивают. Через стеклянную мембрану к раствору TaCl₅ в толуоле добавляют 2 мл раствора n-BuLi в пентане (0,54 ммоль). Реактор с каталитическим комплексом (1:1) прогревают 10 мин при 80°. После охлаждения раствора до комнатной температуры в него вводят 4 мл (27 ммоль) триметилсилилпропина, проводят полимеризацию при 25° в течение 24 ч. Получают полимер с выходом 90%. $[\eta]_{30^\circ}$ толуол = 13 дл/г, $M_w = 390 \cdot 10^4$. Газопроницаемость пленок толщиной 50 мкм, полученных из этого полимера, составляет $P \cdot 10^{-7} \frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт.ст.}}$. $P_{O_2} = 6,27$; $P_{N_2} = 2,98$. Селективность газоразделения для O₂/N₂ = 2,10. Пленки ПТМСП толщиной 50 мкм подвергали нагреву на воздухе при 100° и измеряли их газопроницаемость через 10 и 50 ч. Через 10 ч $P_{O_2} = 4,49$; $P_{N_2} = 2,08$; $\alpha = 2,16$.

Через 50 ч $P_{O_2} = 4,44$; $P_{N_2} = 2,17$; $\alpha = 2,10$.

Пленки ПТМСП толщиной 50 мкм подвергали циклическому нагреванию до 100° и через 4000 ч измеряли их газопроницаемость.

$P_{O_2} = 3,66$; $P_{N_2} = 1,69$; $\alpha = 2,18$.

Примеры 2-12. Проводят по примеру 1. Результаты опытов по получению полимеров триметилсилилпропина приведены в табл.1.

В табл.2 приводятся данные по газопроницаемости пленок из полученных полимеров, а в табл.3 - данные по газопроницаемости пленок из ПТМСП, подвергнутых термообработке.

Ф о р м у л а и з о б р а ж е н и я

Способ получения поли-1(триметилсилил)пропина-1 полимеризацией 1-триметилсилилпропина-1 в присутствии катализатора на основе $TaCl_5$ в углеводородном растворителе, отличающийся тем, что, с целью повышения газопроницаемости полимера и улучшения стабильности параметров газопереноса в процессе эксплуатации, в качестве катализатора используют 1-2% от массы мономера комплекса $TaCl_5 \cdot RLi$, где R - алкил нормального или изостроения, и процесс проводят при температуре 0-100°С.

Т а б л и ц а 1

Полимеризация триметилсилилпропина на системе $TaCl_5 \cdot RLi$

Пример	Состав катализатора	Введено в реакцию, ммоль		Т, °С	Выход полимера, %	$[\eta]$ дл/г	$M_w \cdot 10^{-4}$	Растворитель
		мономера	катализатора					
1	$n-C_4H_9Li \cdot TaCl_5$	27	0,54	25	90	13,2	390	Толуол
2	$n-C_4H_9Li \cdot TaCl_5$	27	0,54	0	46	11,0	327	То же
3	$n-C_4H_9Li \cdot TaCl_5$	27	0,54	80	90	9,0	249	Толуол
4	$n-C_4H_9Li \cdot TaCl_5$	27	0,54	100	90	5,1	135	То же
5	$n-C_4H_9Li \cdot TaCl_5$	27	0,54	25	73	11,0	290	Циклогексан
6	трет- $C_4H_9Li \cdot TaCl_5$	27	0,54	25	80	11,0	310	Бензол
7	втор- $C_4H_9Li \cdot TaCl_5$	27	0,54	25	90	13,5	400	Толуол
8	$C_2H_5Li \cdot TaCl_5$	27	0,54	100	100	14,0	395	То же
9	$C_2H_5Li \cdot TaCl_5$	27	0,54	25	60	9,0	180	Гептан
10	$n-C_4H_9Li \cdot TaCl_5$	27	0,27	25	80	28,0	1075	Толуол
11	$n-C_4H_9Li \cdot TaCl_5$	27	0,27	80	83	11,3	260	То же
12	$TaCl_5$	27	0,54	80	100	4,2	63	" "

Т а б л и ц а 2

Газопроницаемость пленок из ПТМСП

При- мер	Газопроницаемость $P \cdot 10^{-7} \frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт.ст.}}$		
	$P_{O_2} (CH_4)$	$P_{N_2} (He)$	$\alpha_{O_2/N_2} (\alpha_{CH_4/He})$
1	6,27	2,98	2,10
2	5,00	2,94	1,70
3	5,10	2,86	1,78
4	4,75	2,76	1,72
5	6,05	3,41	1,76
6	6,00	3,85	1,70
7	6,15	3,40	1,81
8	6,00	3,39	1,77
9	4,93	2,74	1,80
10	9,39 (11,91)	4,47 (5,57)	2,10 (0,47)
11	6,34	3,17	2,00
12	3,85	2,40	1,60

30.

Т а б л и ц а 3

Газопроницаемость пленок из ПТМСП, подвергнутых термообработке

При- мер	Время, ч	Газопроницаемость $P \cdot 10^{-7} \frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт.ст.}}$		
		$P_{O_2} (CH_4)$	$P_{N_2} (He)$	$\alpha_{O_2/N_2} (\alpha_{CH_4/He})$
1	10	4,49	2,08	2,16
	50	4,44	2,11	2,10
	После цикла	3,66	1,68	2,18
2	10	3,87	2,17	1,78
	50	3,35	1,86	1,80
	После цикла	2,01	1,75	1,72
3	10	3,90	2,29	1,70
	50	3,43	1,88	1,83
	После цикла	3,14	1,70	1,85
4	10	3,50	2,00	1,75
	50	2,95	1,64	1,80
	После цикла	2,80	1,62	1,73
5	10	5,00	3,00	1,00

Продолжение табл.3

При- мер	Время, ч	Газопроницаемость $P \cdot 10^{-7}$, см ³ ·см см ² ·с·см рт.ст.		
		$P_{O_2(CH_4)}$	$P_{N_2(He)}$	$\alpha_{O_2/N_2}(\alpha_{CH_4/He})$
6	50	4,87	2,78	1,73
	После цикла	4,80	2,73	1,76
	10	4,90	3,01	1,62
	50	4,78	2,88	1,68
	После цикла	4,73	2,80	1,60
	10	4,30	2,42	1,78
7	50	4,14	2,29	1,82
	После цикла	3,66	1,99	1,84
	10	4,09	2,27	1,80
	50	4,32	1,88	1,77
8	После цикла	3,05	1,72	1,77
	10	4,34	2,34	1,84
	50	4,05	2,28	1,78
	После цикла	3,94	2,19	1,80
10	10	8,30(11,91)	4,05(5,57)	2,05(0,47)
	50	7,80(11,87)	3,71(5,53)	2,10(0,47)
	После цикла	7,46(11,85)	3,44(5,50)	2,17(0,46)
	10	5,01	2,73	1,80
11	50	4,73	2,66	1,78
	После цикла	4,60	2,50	1,80
	10	1,92	1,17	1,64
	50	0,90	0,54	1,66
12	После цикла	0,34	0,21	1,60

Составитель В. Полякова
 Редактор Т. Никольская Техред А. Кравчук Корректор И. Эрдей

Заказ 546

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101